## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-170672

(43)Date of publication of application: 05.07.1989

(51)Int.CI.

CO9D 11/00 B41J 3/04 B41M 5/00

CO9D 11/00

(21)Application number: 62-330549

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

26.12.1987

(72)Inventor: OGAWA HIROKO

SAKAEDA TAKESHI

# (54) RECORDING SOLUTION AND IMAGE FORMATION USING SAID SOLUTION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording solution suitable for ink jetting recording, having excellent light resistance, water resistance and shelf stability, containing a microcapsulated dyestuff. CONSTITUTION: The aimed solution containing a microcapsulated dyestuff (preferably dye or pigment substantially insoluble in water). A material in the microcapsule is substantially insoluble in water and contains an ultraviolet light absorber and/or antioxidant besides the dyestuff. The aimed recording solution preferably contains water as a main solvent. Recording is carried out using the aimed recording solution and the microcapsules on a material to he written are destroyed to form an image.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# ® 公開特許公報(A) 平1-170672

<pre>⑤Int Cl.⁴</pre>	識別記号	庁内整理番号		❷公開	平成1年(198	9)7月5日
C 09 D 11/00 B 41 J 3/04	$\begin{smallmatrix}1&0&1\\1&0&1\end{smallmatrix}$	Y - 8302-2C E - 7915-2H				
B 41 M 5/00 C 09 D 11/00	PSZ	A-8416-4J	審査請求	未請求	発明の数 2	(全7頁)

記録液及びそれを用いた画像形成方法 99発明の名称

**到特 願 昭62-330549** 

②出 願 昭62(1987)12月26日

博 子 ⑪発 明 者 小 川 ⑫発 明 者

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 栄 田 毅 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社

弁理士 吉田 勝広 個代 理 人

⑪出 願 人

#### 明細音

#### 1. 発明の名称

記録被及びそれを用いた画像形成方法

- 2. 特許請求の範囲
- (1)マイクロカブセル化した色素を含有するこ とを特徴とする記録液。
- (2)記録被の主溶媒が水である特許請求の範囲 第(1)項に記載の記録液。
- (3)マイクロカブセルの内包物が実質的に水に 不溶である特許請求の範囲第(1)項に記載の記
- (4)色素が実質的に水に不溶である特許請求の 新用事(1)項に記載の記録液。
- (5)色素が染料であり、実質的に水に不溶であ る特許請求の範囲第(1)項に記載の記録液。
- (6)色素が餌料である特許請求の範囲第(1) 項に記載の記録液。
- (7)マイクロカブセルの内包物が色素の他に紫 外線吸収剤及び及び/又は酸化防止剤を含有する

特許請求の範囲第(1)項に記載の記録液。

- (8)マイクロカブセルの粒径の最頻値が10 μm以下である特許請求の範囲第(1)項に記載 の記録液。
- (9)インクジェット用である特許請求の範囲第
- (1)項に記載の記録液。
- (10)マイクロカブセル化した色素を含有する 記録液を用いて記録を行なう画像形成方法であっ て、記録後被記録材上のマイクロカブセルを破壊 することを特徴とする画像形成方法。
- (11) 記録方式がインクジェット方式である特 許請求の範囲第(10)項に記載の画像形成方

#### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、箝記用具、ブリンター等の種々の記 録器具に使用する記録液(以下インクという)及 び該インクを用いる画像形成方法に関し、特に記 録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録 を行うインクジェット記録方式に好適なインク及 び画像形成方法に関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、又、カラー化対応が容易で高解像度の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

インクジェット記録方式では、インクとして各種の水溶性染料を水又は水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。この場合、使用されるインクの特性として、粘度、表面張力等の物性値が適当な範囲にあること、溶解成分の溶解安定性が高く、微細なオリフィスを目詰まりさせないこと、十分に高い適度の記録画像を与えること、保存中に物性値の変化又は固形分の析出が生じないことが要求される。

更に上記の特性に加え、被記録材の種類に制限されずに記録が行えること、定着速度が大きいこと、記録画像の耐光性、耐水性、耐溶剤性(特に耐アルコール性)に優れていること、解像度の優れた記録画像を与えること等の性質も要求され

るために、色素として顔料或いは油溶性染料の使用が考えられる。しかしながら、顔料は分散安定性が悪く沈降し易いため、インクとしたときの保存安定性が不良である。更に再溶解性も悪いため、ノズルで目詰りを引き起しやすく、回復不可能な状態となる。

一方、油溶性染料を用いた油性インクは、表面 張力が低く、吐出状態が不安定である。更に、イ ンクの冷みが大きくフェザリングを起こし易いた め画像品位が著しく悪い。

従って、本発明の主たる目的は上記のような従来のインクの問題点を解決したインクを提供すること、すなわち、耐光性及び耐水性が良好な画像を与え且つインクとして保存安定性に優れたインクを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。 すなわち、本発明は 2 発明からなり、第一の発 明は、マイクロカブセル化した色素を含有するこ とを特徴とするインクであり、第二に発明は、マ δ.

(発明が解決しようとしている問題点)

従来、インクジェット記録方式におけるインクの色材としては、被媒体が水性であることから主として水溶性染料が使用されており、水溶性染料を用いることにより、インクジェット記録方式の上記の基本的要求の多くが満足されている。

しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣るため、記録画像の耐光性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像が日光、蛍光灯或いはプロジェクターの光源光にさらされた場合、記録画像が消失したり又は判読し難くなったり或いは長時間の保存中に退色したりすることがある。

又、染料が水溶性であるために、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像に、雨、汗或いは飲食用等の水がかかったりした場合、記録画像が徐んだり、消失したりすることがある。

そこで、上記の耐光性や耐水性の問題を解決す

イクロカブセル化した色素を含有する記録液を用いて記録を行なう画像形成方法であって、記録後被記録材上のマイクロカブセルを破壊することを特徴とする画像形成方法である。

(作用)

インクの記録利成分としてマイクロカブセル化 した色素を採用することによって、分散安定性、 保存安定性、 冷み等の問題を生じることなく、 油 溶性染料や顔料の使用が可能となり、 耐水性や耐 光性に優れた画像を提供することができる。

又、好ましい実施想様では、色素に加えて紫 外線吸収剤及び/又は酸化防止剤を併用すること によって更に耐光性を向上させることができる。

(好ましい実施應様)

次に好ましい実施想様を奉げて本発明を更に詳 しく説明する。

本発明において使用し、主として本発明を特徴 づけるマイクロカブセル化した色素とは、水に実 質的に不溶な溶媒に色素を溶解又は分散させ、こ れを水中で乳化分散し、更に従来知られている適 当な手段によりマイクロカブセル化を行って得られるものである。

上記マイクロカブセル化に使用する溶媒として は、実質的に水に不溶であれば特に限定するもの ではないが、蒸気圧は低い方が好ましく、蒸気圧 が高いと溶剤の臭気やインクの安定性が問題と なったりする。又、比重は水に近いものがインク の保存安定性から好ましい。

好ましい容媒としては、例えば、植物油類(例えば、オリーブ油、大豆油、ひまし油等)、鉱物油類(例えば、石油、ケシロン、パラフィン等)、炭化水素類(例えば、アルキル置換ベンゼン、アルキル置換ナフタレン、アルキル置換ナフタレン、アルキル置換ナフタルをエステル、強い酸エステル、増加・ステル、クエン酸エステル、リン酸エステル、ウエン酸エステル、リン酸エステル等)、エーテル類(例えば、グリコールエーテル等)、高級アルコール類、高級脂肪酸類、アミド類、塩素化パラフィン、シリコーン油等が挙げられる。

これらの溶媒は水相に対して重量比で1%乃至

50%の範囲、好ましくは3%乃至30%の範囲 で用いられる。

上記溶媒に溶解又は分散させる色素としては、 飼料及び油溶性染料の如く水不溶性の色素が好ま しく使用される。具体的には、飼料としては一般 に市販されている飼料が全て使用可能であって、 その例を奉げると、カーボンブラック、フタロ シアニンブルー(C.1.74160)、フタロシアニン グリーン(C.1.74260)、ハンザエロー3G(C.1. 11670)、ジスアゾエローGR(C.1.21200)、パー マネントレッド4R(C.1.12335)、ブリアント カーミン6B(C.1.15850)、キナクリドンレッド (C.1.46500)等が使用できる。

又、抽溶性染料としては、例えば、下記の如き 染料が好ましく使用される。

C.I.ソルベントイエロー1、2、3、13、19、22、29、36、 37、38、39、40、43、44、45、47、62、63、71、76、81、85、 86・

C.I.ソルベントレッド8,27,35,36,37,38,39,40,58,60,65,67,69,81,86,89,91,92,97,99,100,109,

#### 118,119,122 ;

C.1.ソルベントブルー14, 24, 26, 34, 37, 38, 39, 42, 43, 45, 48, 52, 53, 55, 59, 67 ;

C.I.ソルベントブラック3、5、7、8、14、17、19、20、 22、24、26、27、28、29、43、45

等を挙げることができるが、これらに限定される ものではない。

又、従来公知の各種水溶性染料であっても、そのカウンターイオン (通常はナトリウム、カリウム、アンモニウムイオン) を有機アミン等で交換して水不溶性且つ溶剤可溶性とした染料も同様に使用することができる。

又、上記色素とともに上記容媒中に目的に応じ た紫外線吸収剤、酸化防止剤或いは顕色向上剤等 の種々の添加剤を加えることができる。

又、本発明の好ましい実施想機では前記染料及び/又は顔料に紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤を併用する紫外線吸収剤の好ましい例としては、例えば、

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベン

ゾフェノン、

2.2´-ジヒドロキシ-4.4´-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノンNa塩、

2. 2´-ジヒドロキシ- 4-メトキシベンゾ フェノン、

2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノ

2、4-ジヒドロキシベンゾフェノン、

2 (2´-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベ ンゾトリアゾール、

Tinuvin 234 (商品名、チバガイギー製)、同 320、同326、同327、同328、

Uvinu1400 (商品名、BASF製)、同M40、同D49、同490、同D50、同MS40、同N35、同N539、

Cyasorb UV9 (商品名、アメリカン・サイアナミッド製)、同UV24、同UV207、同UV284、同UV531、同UV1084、同UV5411等が挙げられる。

又、酸化防止剤の好ましい例としては、例え

Ħ.

6 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール、
6 - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール、
(3) - ブチル - 4 - オキシ - アニソール (B

2. 6 - ジ - tert - ブチル - オキシトルエン (BHT)

2. 2´-メチレンピス(4-メチル-6-tert -ブチルフェノール)、

4. 4 ´ - ブチリデンピス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、

4. 4 <sup>\*</sup> - チオピス(3 - メチル - 6 - tert - ブ チルフェノール)、

2. 2´-チオピス(4-メチル-6-tert-ブ チルフェノール)、

2 . 4 - ジメチル - 6 - tert - ブチルフェノール、

4-イソオクチルフェノール、

ハイドロキノン、

Irganox 245 (商品名、チバガイギー製)、

合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は 存在せしめてマイクロカブセルを形成せしめるい わゆるIn-Situ 重合法、ポリマーの水溶液のpH、 温度、濃度等を変化させることによりポリマーの 濃厚相を相分離させ、マイクロカブセルを形成せ しめるコアセルペーション法等が挙げられる。

壁形成業材の例としては、テレフタロイルクロライド、トルエンジイソシアネート、ビスフェノールA、エチレンジアミン、エチレングリコール、スチレン、ジビニルベンゼン、ゼラチン、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

上記の如くして得られるマイクロカブセルの粒 径は、インクの保存安定性やノズルの目詰まりの 点から、粒度分布の设頻値が10μm以下である ことが好ましい。

このように形成させたマイクロカブセルを用いて、 最終的なインクとするには、カブセルを違心 分類又は建過等により一度取り出し、インク溶媒 中に再分散し必要に応じて水溶性有機溶剤、pH 同259、同565、同1010、同1035F F、同1076、同1081、同1098、同 1222、同1330、同1425WL、

Cyanox 1 7 9 0 (商品名、アメリカン・サイアナミッド製)、同4 2 5、同2 2 4 6、同7 1 1、同1 2 1 2、同LTDP、同MTDP、同STDP等が挙げられる。

上記色素(及び紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤)を溶解又は分散させた水不溶性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による方法や各種分散機や機拌機を用いる方法等が挙げられる。この際必要に応じて各種乳化剤や分散剤更には保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。例えば、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質、アニオン系界面活性剤、非イオン性活性剤等が挙げられる。

上記乳化体のマイクロカブセル化の方法としては、有機相及び水相の両方に壁形成素材を別々に存在せしめ、有機相と水相との界面で重合反応を 起させてマイクロカブセルを形成せしめる界面低

調整剂、界面活性剤、防腐剂等を加え、所望の物性値をもつインクとする方法或いはマイクロカブセルを水中から取り出さずにそのまま上記の様な必要な添加剤を加えインクにする方法も可能であり、インク化の方法は特に限定されない。

以上の如きマイクロカブセル化された色楽はインク媒体を含むインク全量中で、従来のインクの場合と同様に一般には約0.1万至20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。

本発明のインクに使用するのに好適な溶媒は、 水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、 特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶 媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥 防止効果を有する多価アルコールを含有するもの である。又、水としては、種々のイオンを含有す る一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤として は、例えば、メチルアルコール、エチルアルコー

ル、n-プロピルアルコール、イソプロピルアル コール、n-プチルアルコール、sec -ブチルア ルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチル アルコール等の炭素数1乃至4のアルキルアル コール類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセ トアミド等のアミド類:アセトン、ジアセトンア ルコール等のケトン又はケトアルコール類:テト ラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類:ポ リエチレングリコール、ポリプロピレングリコー ル等のポリアルキレングリコール類: エチレング リコール、プロピレングリコール、ブチレングリ コール、トリエチレングリコール、1.2.6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシ レングリコール、ジエチレングリコール等のアル キレン基が2乃至6個の炭素原子を含むアルキレ ングリコール類:グリセリン:エチレングリコー ルメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレング リコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエ チレングリコールモノメチル(又はエチル)エー テル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル

本発明の画像形成方法は上記の本発明のインクを使用することを特徴とし、記録方法としては、一般のベン、万年筆、フエルトベン、毛筆等のいわゆる一般的筆記具の外に、ペンプロッターやインクジェット方式等の機械的記録方法も使用でき特に限定されないが、特に好適な方法はインクジェット方式であり、従来公知の各種インクジェット方式はいずれも本発明において好適である。

又、使用する被記録材は一般の紙、コート紙、 合成紙、各種プラスチックフィルム等いずれも使 用でき特に限定されない。

特に本発明の画像形成方法では、適当な被記録材に前記インクを用いて画像形成後、被記録材上のマイクロカブセルを圧力、熱、光等従来公知の手段で破壊して内包物を被記録材上で均一に広げることもでき、このようにすれば画像の連続階調性が著しく向上するので好ましい結果を得ることができる。

(爽施例)

類: N-メチル-2-ピロリドン、1.3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましいものである。

インク中の上記水浴性有機溶剤の含有量は一般にはインクの全重量に対して重量%で0万至95 重量%、好ましくは10万至80重量%、より好ましくは20万至50重量%の範囲である。

上記のインク化において使用するpHの調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剂、有機酸や鉱酸が挙げられる。

又、本発明のインクは上記の成分の外に必要に 応じて、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整 剤等を包含し得る。

次に実施例、比較例及び使用例を挙げて本発明 を更に具体的に説明する。尚、文中%とあるのは 特に断りの無い限り重量基準である。

#### 寒旅例1

1-メチルーナフタレン90gにC.I.ソルベントブラック3(オリエント化学製、オリエントオイルブラックHBB)10gとテレフタロイルクロライド1gを溶解させた。一方、水300gに非イオン界面活性剤BL-9EX(日光ケミカルズ 製)4gと炭酸ナトリウム5gを溶解し、これに20%エ上記の1-メチルナフタレン溶液を加え、ブラン ひ10分間の条件で乳化分散した。これに20%エチレングリコール水溶液100gを加え、3時間 機拌し、マイクロカブセルを形成させた。このマイクロカブセル含有液を80g取り、ジエチレングリコール20gを加えて、更に3時間機拌し本発明のインクとした。

#### 实施例2

フタル餃ジー n -ブチル80gにC.I.ソルベン

トブラック7(BASF社製、ニグロシンベースLK)88、スチレン208、ジビニルベンゼン28及び過酸化ベンゾイル35mgを溶解させた。アラビアゴムの20%水溶液500gに上配の溶液を加え、ブランソン社製超音波分散機を用いて出力200W及び10分間の条件で乳化分散した。これを80℃に5時間保って、マイクロカブセルを形成させた。このマイクロカブセル合有物を遠心分離機にかけ、マイクロカブセルを分離した。このマイクロカブセル10gを蒸留水60gに加え、更にエチレングリコール10g及びグリセリン20gを加え、2時間攪拌し水発明のインクとした。

#### 爽施例3

リン酸トリー n - ブチル10gにC.I.ソルベントレッド24(オリエント化学製、オリエントオイルレッドRR)2gを溶解させた。これを10%ゼラチン水溶液30gに加え、特殊機化工業製ホモミキサーを用い、12.000rpa及び15分間の条件で乳化分散させた後、10%アラビアゴ

プロビレングリコール 15g及び1.3-ジメチル-2-イミダゾリジノン25gを加え、3時間 攪拌し、本発明のインクとした。

#### 实施例5

実施例1において、紫外線吸収剤2、4-ジヒドロキシベンゾフェノン10gを色素に併用したことを除き実施例1と同様にして本発明のインクを得た。

#### 实施例 6

実施例2において、酸化防止剤 Irganox 565 1 0 gを色素に併用したことを除き実施例2と同様にして本発明のインクを得た。

#### 比較例1

C.1.ダイレクトプラック 1 5 4 (ダイワ化成 製) 2 gを水 7 8 gに溶解させ、更にジエチレン グリコール 2 0 gを加え、 2時間攪拌し比較例の インクとした。

#### 比較例 2

水溶性アクリル樹脂 5 g、非イオン界面活性剤 M Y S - 2 (日光ケミカルズ製) 1 g、カーボン

ム水溶液30gを加えて混合した。更に40℃の水40gを加え、10%酢酸でpH4.0万至4.4に調整した。これを5℃に冷却し、30%ホルマリンを1g加え、10%NaOHでpH9に調整した。50℃になるまで徐々に温度をあげて、マイクロカブセルを形成させた。これを70g収りポリエチレングリコール15g及びN-メチル-2-ピロリドン15gを加え、2時間攪拌し、本発明のインクとした。

#### 爽施例4

オレイン酸400gにカーボンブラック100g(三菱化成製、MA-100)を加えボールミルにて100時間分散処理を行なった。この分散液80gを取り、ポリビニルアルコール10%水溶液100gに加え、特殊機化工薬製ホモミキサーにて12.000гршで15分間乳化分散させた。 更にポリビニルアルコール10%水溶液100gと1%塩酸5gを加え、15分間攪拌した後、ホルマリン5gを加え、40℃で1時間攪拌してマイクロカブセルを形成させた。これを60g取り

#### 比較例3

乳化分散の条件をスリーワンモーター (商品名)を用い 6 0 0 rpm 及び 3 0 分間の条件で行なったこと以外は、実施例 1 と全く同様にして比較例のインクとした。

#### 使用例

上記実施例及び比較例のインクを失々用いて、ビエゾ振動子によってインクを吐出させるオンデマンド型記録ヘッド(吐出オリフィス系50μm、ビエゾ振動子駆動電圧60V、周波数4KHz)を有するインクジェット記録装置によって、コピー紙にブリントして画像を形成し、圧力ローラーの間を通過させ、得られた画像にキセノンフェードメーター(スガ試験機製)を使用し、30時間照射し、照射前と照射後の色差を求めて耐光性を評

価した。

又、得られた画像に水をかけ画像の汚れ度合を 目視にて判断し、耐水性を評価した。

又、使用したインクの保存安定性を夫々-30 と、20℃及び60℃で1カ月間保存した後、沈 最物の発生及び被物性の変化を測定して評価した。

評価結果を下記第1表に示した。表中の◎は優良を、○は良好を、△はやや不良を、そして×は不良を示す。

更に、コールターカウンター(コールターエレクトロニクス製)を用いて、実施例及び比較例の 夫々のインク中のマイクロカブセルの粒径を測定 し第1表に示した。

#### 第 1 表

<u>インク</u>	耐光性	耐水性	保存性	粒径の最頻値
実施例 1	0	0	0	7.5μm
安施例2	0	0	0	4.2 µ m

夹施例 3	0	•	0	6.3 μm
实施例4	<b>©</b>	•	0	8.5 μm
实施例 5	0	•	0	7. 2 μ m
实施例 6	<b>©</b>	0	0	4.6μm
比較例1	Δ	×	<b>©</b>	2μm以下
比較例 2	0	0	×	2μm以下
比較例3	0	0	×	12μm

#### (効 果)

以上の説明から明らかなように、本発明のインクはマイクロカブセルの比重が連続相の比重に近く且つ粒径が小さいため、凝集及び沈殿を起こしにくく、保存安定性に優れている。又、紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤をマイクロカブセル内に合有するため、これを用いて記録した画像は耐光性に優れ、更にマイクロカブセル内の油が超水剤として作用するため、耐水性も向上し、インクとして極めて好適なものである。

又、マイクロカブセルの粒径の最頻値が 1 0 μ m以下であるためマイクロカブセルの凝集及び沈 www なく保存安定性に優れている。